

0-734623

На правах рукописи

ИСКАНДЕРОВ РИНАТ АБДУЛЛАЕВИЧ

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ-СМАЗКИ
И МАСТИКИ НА ОСНОВЕ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

05.23.05 - Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2002

Работа выполнена в Казанской государственной
архитектурно - строительной академии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской
Федерации и Республики Татарстан
Хозин В.Г.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РААСН
Селяев В.П.

доктор химических наук, профессор
Ланцов В.М.

Ведущая организация: ОАО «Казанский завод СК»,
г. Казань

Защита состоится "26" декабря 2002 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета К 012.077.01 в Казанской государственной архитек-
турно - строительной академии по адресу: 420043, Казань, ул. Зеленая, 1 (зал
заседаний Ученого совета - аудитория Б-122).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанской государственной
архитектурно - строительной академии.

Автореферат разослан "26" ноября 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



А.М. Сулейманов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема борьбы с коррозией строительных конструкций и оборудования, различных предметов потребления и, в целом, всего создаваемого человеком материального мира остается неизменно актуальной во всех цивилизованных странах. Только за один год в мире «съедается» коррозией 1,5% металла, применяемого в промышленности, строительстве и транспорте. По экспертным оценкам от 5 до 10% строительных конструкций ежегодно выходят из строя, требуют усиления или ремонта из-за коррозионных повреждений.

В нынешней России, несмотря на государственное переустройство, проблема борьбы с коррозией не только не потеряла своей актуальности, но и существенно обострилась. Однако задачи исследователей и технологов остались прежними: изучение коррозии материалов в различных условиях эксплуатации, разработка новых химически стойких конструкционных материалов, а также новых эффективных защитных покрытий. Среди последних покрытия-смазки гораздо менее популярны по сравнению с твердыми покрытиями - металлическими, силикатными, лакокрасочными и эластомерными. Между тем, для целей консервации различного оборудования и техники широко известны нефтяные смазки, в том числе ингибированные, так называемые ПИНСы. Однако, при всей их привлекательности (технологичны, дешевы, доступны) эти смазочные покрытия не могут обеспечить длительной защиты от коррозии, в том числе в атмосферных условиях, ввиду низкой адгезии и склонности к быстрому старению.

В связи с этим, для получения покрытий-смазок с высокой долговечностью значительный интерес представляет низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) — нетоксичный побочный продукт производства полиэтилена высокого давления, выпускаемый, в частности, в ОАО «Казаньоргсинтез». Он производится согласно ТУ 6-05-1837-82 (продленных с изменениями до 2003 года) трех марок: НМПЭ-1,2,3. Их средняя молекулярная масса находится в интервале от 1080 до 4380, а консистенция от жидкой до мазевоскоподобной. Ранее, судя по литературе, НМПЭ для защиты от коррозии и гидроизоляции не применялся.

Цель диссертационного исследования состоит в разработке составов покрытий-смазок и наполненных мастик на основе НМПЭ и технологий их применения для гидроизоляции и защиты от коррозии строительных конструкций и оборудования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) исследование молекулярного строения и структуры НМПЭ;
- 2) изучение свойств НМПЭ и возможностей его рецептурной модификации;
- 3) оптимизация составов композиций и разработка технологий их применения в качестве нетвердеющих защитных покрытий и мастик;

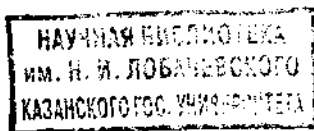
4) опытно-промышленные испытания и внедрение разработанных материалов и технологий в производство антикоррозионных и гидроизоляционных работ.

Научная новизна:

- выявлены особенности молекулярного строения и структуры НМПЭ промышленных марок; это - аморфно-кристаллическое вещество (степень кристалличности от 3 до 16 %), состоящее из линейных и разветвленных молекул, содержащих ненасыщенные связи, с бимодальным молекулярно-массовым распределением в интервале от 50 до 5250;
- установлена практически абсолютная водонепроницаемость НМПЭ, высокая стойкость к атмосферному старению;
- выявлена уникальная адгезионная способность НМПЭ первой и второй марки ко всем видам твердых и эластичных материалов, в том числе к неполярным полимерам (полиэтилену, лавсану);
- предложена гипотеза, объясняющая высокую адгезионную прочность НМПЭ-2 наличием большого числа концевых групп коротких и разветвленных молекул, обеспечивающих хорошее смачивание и адгезию, и длинных кристаллизующихся молекул, ответственных за когезию.

Практическая ценность

- предложена рациональная область использования ранее не востребованного НМПЭ - побочного продукта производства полиэтилена высокого давления для гидроизоляции и антикоррозионной защиты строительных конструкций, трубопроводов и оборудования;
- установлена высокая эффективность применения НМПЭ-2 в качестве смазочных покрытий и связующего в наполненных композициях, отличающихся технологичностью при изготовлении и нанесении, высокой адгезионной прочностью к всем материалам, высокой водостойкостью и атмосферостойкостью;
- разработана серия составов покрытий-смазок и наполненных мастик гидроизоляционного и антикоррозионного назначения на основе чистого и модифицированного НМПЭ-2, технологий их изготовления и применения в практике антикоррозионной защиты и гидроизоляции;
- организовано производство химически стойкой безусадочной мастики на основе НМПЭ-2;
- осуществлены опытно-промышленные испытания и внедрение разработанных материалов для антикоррозионной гидроизоляции стальных трубопроводов, железобетонных резервуаров, закладных деталей и сварных швов, ремонта металлических кровель;
- разработан пакет нормативно-инструктивных документов (технические условия, технологические рекомендации) для внедрения материалов на основе НМПЭ в практику специальных строительных работ (гидроизоляция и антикоррозионная защита).



Реализация работы. Результаты диссертационной работы (новые составы и технологии) прошли опытно-промышленные испытания и внедрены при производстве гидроизоляционных и антикоррозионных работ, а именно:

- система антикоррозионной изоляции (покрытия-смазки, технология, оборудование) внешней и внутренней поверхностей стальных труб в Минводхозе Татарстана (1986-1987 г.г.) с годовым экономическим эффектом 457 854 рублей;
- технология химической защиты бетонных резервуаров станции нейтрализации в г. Вятские Поляны (машиностроительный завод) - 1988-1989 г.г. с годовым экономическим эффектом 73 900 рублей;
- технология оклеечной гидроизоляции (мастика из НМПЭ - 2 плюс полиэтиленовая пленка) железобетонного сборного резервуара питьевой воды емкостью 20 000 м³ в г. Казани (1991 год);
- технология герметизации аэротенков из железобетонных конструкций химически стойкой безусадочной мастикой МП 86-95 (ТУ 6-34-0203335-89) (Казанский завод СК им. С.М. Кирова, объем внедрения 3 000 м², 1996 г.);
- технология производства гидроизоляционной химически стойкой безусадочной мастики МП 86-95 (ТУ 6-34-0203335-89) в ОАО «Монолитстрой» треста Татнефтепроводстрой (г. Казань, 2000 г.)

Результаты исследований и опытно-промышленных испытаний нашли отражение в восьми нормативно-инструктивных документах (технических условиях, технологических рекомендациях, технологических картах).

Материалы на основе НМПЭ и технологии их применения вошли в постоянную практику гидроизоляционных и антикоррозионных работ НПО «Композиция».

Автор защищает:

- результаты исследования структуры и свойств низкомолекулярного полиэтилена трех промышленных марок;
- гипотезу высокой адгезионной прочности низкомолекулярного полиэтилена марки 2 ко всем видам твердых материалов;
- результаты исследования реологических и адгезионных свойств низкомолекулярного полиэтилена и его композиций с разбавителями, наполнителями, полимерными модификаторами; их водо- и химстойкость и атмосферостойкость;
- рецептуры (составы) и технологии приготовления и применения покрытий-смазок и клеюще-герметизирующих мастик (в том числе цветных), предназначенных для защиты от коррозии и гидроизоляции строительных конструкций и трубопроводов;
- результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения материалов на основе НМПЭ в практику специальных строительных работ (гидроизоляцию и антикоррозионную защиту).

Апробация работы. Результаты проведенных исследований доклады-

вались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях:

- III Всесоюзная межотраслевая конференция «Адгезионные соединения в машиностроении», Рига, 1989;
- Межрегиональная научно-техническая конференция «Использование вторичных ресурсов и местных строительных материалов на предприятиях стройиндустрии», Челябинск, 1987;
- II Республиканская научно-техническая конференция «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве», Харьков, 1987;
- Республиканская научно-техническая конференция «Применение полимерных материалов на машиностроительных предприятиях», Кишинев, 1988;
- Первый Международный симпозиум «Будущее за композитами», Набережные Челны, КамПИ, 1997;
- Международная научно-техническая конференция «Экономика и экология вторичных ресурсов», Казань, 1999;
- 53* Республиканская научная конференция, Казань, КГАСА, 2001;
- Международная научно-техническая конференция «Композиционные строительные материалы (теория и практика)», Пенза, 2002;
- Международная конференция «Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии», Волгоград, 2002.

Публикации. Основные результаты исследований и практической реализации опубликованы в 6 статьях, 3 тезисах докладов и 5 авторских свидетельствах на изобретения.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 138 наименований и приложений, содержит 165 страниц текста, 38 рисунков и 24 таблицы.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и анализ их результатов к.т.н., доценту кафедры ТСМИК Мурафа А.В. и ведущему инженеру Бобыревой Н.И.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи работы, её научная новизна и практическая ценность.

В первой главе приводится анализ современного состояния проблемы антикоррозионной защиты в строительстве и роль смазочных покрытий в её решении. Отмечается, что доминирующая роль во вторичной защите принадлежит лакокрасочным покрытиям на основе олигомерных и полимерных пленкообразующих. Как правило, эти покрытия полифункциональны и выполняют, кроме защитных, и другие функции, чаще всего декоративные.

В тоже время в строительстве большую долю составляют объекты и конструкции, требующие только антикоррозионной гидроизоляции (подземные сооружения, трубопроводы, резервуары и др.), а декоративные функции при этом

для покрытий необязательны. К таковым относятся покрытия-смазки, широко применяемые для консервации техники, оборудования, а также для защиты стальных конструкций, работающих в особо агрессивной атмосфере, например, на предприятиях минеральных удобрений.

Широко известны нефтяные смазки, особенно ингибированные, так называемые ПИНСы (авторы разработки - Шехтер Ю.Н., Богданова Т.Н., Фокин М.Н. и др.). Однако, нефтяные смазочные покрытия, впрочем как и битумные, будучи низкомолекулярными и многофракционными материалами, в принципе нестойки к атмосферному старению, малопрочны, их адгезия к поверхностям конструкций зачастую неудовлетворительна.

В этой связи значительный интерес представляет НМПЭ - побочный продукт производства высокомолекулярного полиэтилена высокого давления. Он отличается химической инертностью, нетоксичностью, высокой температурой кипения. По степени полимеризации НМПЭ можно отнести к олигомерным продуктам. За рубежом он используется для легко снимаемых консервационных покрытий, пропитки бумаги вместо парафина, в качестве антиадгезионных слоев. Для целей антикоррозионной защиты и гидроизоляции НМПЭ, судя по литературе, ранее не применялся.

Исходя из того, что основными критериями при создании защитных материалов являются технологичность, долговечность, экономичность, безвредность для человека и окружающей среды, были сформулированы цель и задачи исследования, направленного на разработку составов для покрытий-смазок и мастик.

Во второй главе приводятся характеристики основного объекта исследования - НМПЭ трех марок, органических и минеральных продуктов (растворителей, наполнителей и др.), используемых для его рецептурной модификации и получения композиций, а также методы исследования и испытаний.

Таблица 1. Свойства низкомолекулярного полиэтилена трех марок

| Свойства | Марки НМПЭ | | |
|--|--------------------|--------------------|---------------------|
| | НМПЭ-1 | НМПЭ-2 | НМПЭ-3 |
| Плотность, г/см ³ | 0,88±0,02 | 0,88±0,02 | 0,88±0,02 |
| Молекулярная масса | 1080-1250 | 1300-2700 | 3000-4380 |
| Температура плавления, °С | 25-65 | 65-89 | 90-105 |
| Температура воспламенения, °С | 300 | 300 | 300 |
| Вязкость расплава при 140 °С, Па с 10 ⁻³ | 49 | 163 | 198 |
| Внешний вид | Глицерино-образная | Мазе-воскоподобная | Воскообразные блоки |

Для модификации структуры и расширения технических свойств НМПЭ использовались следующие промышленные продукты и отходы:

- сланцевое масло (ГОСТ 10835-67) — низковязкая маслянистая жидкость темно-коричневого цвета - продукт химической переработки сланцев;
- госсиполовая смола (ТУ КХК 9-70) - жидкость темно-коричневого цвета - кубовой остаток дистилляции жидкой фракции жирных кислот - состоит из смеси олеиновой, линолевой и стеариновой кислот; производится в ОАО «Нефис» г.Казань;
- низкомолекулярный сэвилен (ТУ 6-05-1635-78) - вязкая масса - сополимер этилена с винилацетатом - отход производства высокомолекулярного сэвилена на ОАО «Казаньоргсинтез»;
- олигоизобутилен (ТУ 2069535-001-87) - медообразный продукт с молекулярной массой 5000;
- ингибитор коррозии «Нефтехим» (ТУ 38 УССР 201463-86) - подвижная жидкость, темно-коричневого цвета.

В качестве наполнителей использовались: тальк, алюминиевая пудра, нефелиновый антипирен, зола - унос ТЭЦ, аэросил, бегхаузная пыль - отход Камского литейного завода (г. Набережные Челны), цеолитсодержащая порода (ЦСП) Татарско-Шатрашанского месторождения. Для растворения НМПЭ и его органических модификаторов - сэвилена, олигоизобутилена - применяли уайт-спирит, керосин и дизельное топливо.

Для исследования молекулярного строения и структуры НМПЭ использовали следующие методы: гель-проникающую хроматографию - для оценки молекулярно-массового распределения (ММР); инфракрасную спектрокопию (спектрофотометр UR-20) - для оценки химического строения молекул НМПЭ (наличия и вида ненасыщенных связей, концевых групп, кристаллитов); рентгенографию (дифрактометр ДРОН - 3) - для характеристики кристаллической структуры; импульсный метод ЯМР (когерентный ЯМР - релаксометр) - для оценки молекулярной подвижности и структурной неоднородности. Реологические исследования проводились на капиллярном вискозиметре постоянных давлений (метод двух капилляров).

Определение технологических свойств материалов и эксплуатационно-технических свойств проводилось по стандартным методикам для битумов, лакокрасочных материалов и покрытий (пенетрация, теплостойкость, вязкость, водопоглощение, гибкость, адгезия, химическая стойкость). Атмосферостойкость покрытий в естественных условиях оценивалась на специальном стенде, в лабораторных условиях — в климатической камере при воздействии УФ-облучения, переменных температур (от - 25 °С до + 60 °С) и влажности. Стойкость к гидроабразивному износу определялась на специальной лабораторной установке.

В третьей главе приводятся результаты исследования молекулярного строения и структуры НМПЭ, а также его реологических и технических свойств.

Поскольку свойства любого материала определяются строением молекул и его физической структурой, то в случае с НМПЭ определяющими параметрами являются молекулярная масса, длина и тип боковых цепей, вид концевых групп и ненасыщенных связей. От этого зависит степень кристалличности НМПЭ, температура плавления, смачивание поверхностей твердых тел, адгезия к ним и проницаемость и совместимость с модификаторами.

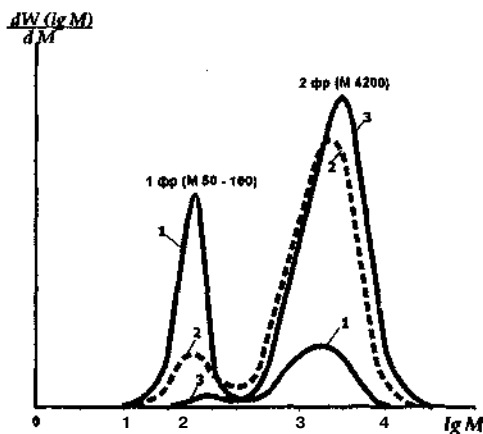


Рис.1. Кривые ММР.
1 - НМПЭ-1; 2 - НМПЭ-2; 3 - НМПЭ-3.

На рис. 1 представлены кривые ММР образцов НМПЭ-1,2,3, полученные методом гель-проникающей хроматографии. Из этих кривых следует, что с увеличением молекулярной массы бимодальное распределение марок 1 и 2 трансформируется в унимодальное марки 3; степень полимеризации первой фракции составляет 2-10, а второй - 120-160. НМПЭ-3 более однороден по молекулярному составу и, как показали данные рентгенографии (табл. 2), - более кристалличен ($\omega = 16\%$).

Таблица 2. Рентгенографические характеристики НМПЭ

| Марка НМПЭ | Степень кристалличности ω , % | L_{110}^0 , Å | L_{200}^0 , Å |
|------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 3 | 60 | 56 |
| 2 | 7 | 85 | 60 |
| 3 | 16 | 131 | 65 |

При этом и степень кристалличности (ω , %) и раз меры кристаллитов (L) возрастают с увеличением молекулярной массы НМПЭ (от первой к третьей марке).

Инфракрасные спектры НМПЭ представлены на рис. 2. Полосы 1378 см^{-1} отвечают за разветвления (концевые CH_3 -группы), дуплет $720-740 \text{ см}^{-1}$ - за кристалличность, а полосы $1640, 963, 890 \text{ см}^{-1}$ указывают на ненасыщенные связи (виниленовые, винильные, винилиденные, карбонильные).

Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации T_2 , полученные методом импульсного ядерного магнитного резонанса, обнаружили в НМПЭ-2 наличие трех различных по подвижности фаз (а,в,с) с соответствующими долями протонов Р: кристаллической, аморфной и «промежуточной».

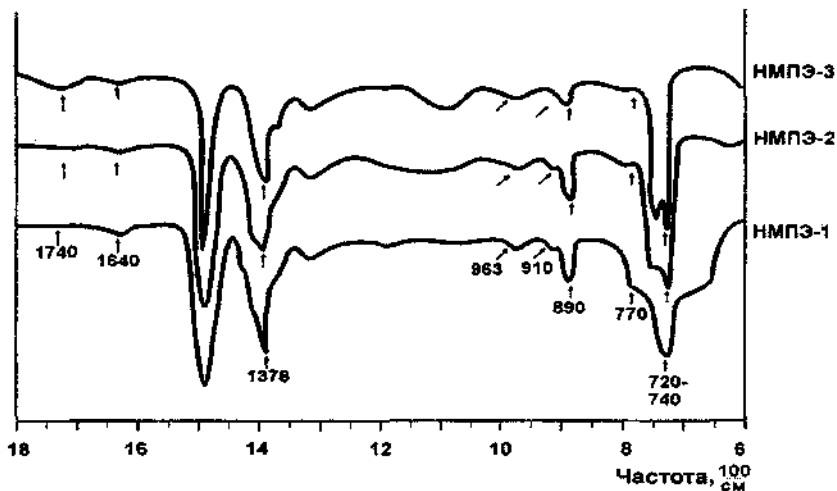


Рис.2. ИК-спектры НМПЭ-1, -2, -3

П

о результатам физических методов исследования можно представить следующий «структурный портрет» НМПЭ: это - аморфно-кристаллическое вещество с высокой неоднородностью по химическому строению (а именно, содержит, кроме скелетных $-CH_2$ и концевых $-CH_3$ групп, ненасыщенные связи разных типов: карбонильные, винильные и др.); по молекулярной массе - интервал ММР от 50 до 5250; содержит разветвленные цепи (топологическая неоднородность) и кристаллиты; с ростом молекулярной массы от НМПЭ-1 к НМПЭ-3 увеличивается степень кристалличности (от 3 до 16 %), снижается доля разветвлений молекул и количество ненасыщенных связей.

В реологическом отношении НМПЭ ниже температуры плавления ведет себя как структурированная неньютоновская жидкость, что обусловлено наличием кристаллических структур, разрушающихся при течении. Лишь когда все кристаллиты расплавлены, НМПЭ проявляет ньютоновское течение однородной жидкости. Из этого следует, что оптимальная температура переработки НМПЭ должна быть несколько выше температуры плавления, в случае марки 2 - это около 100°C.

Как известно, работоспособность покрытий, в основном, определяется их адгезией к защищаемой поверхности. Нами обнаружена уникальная адгезионная способность НМПЭ - марки 1 и 2 прилипают ко всем видам материалов: металлам, бетону, керамике, стеклу и, что очень важно, к неполярным полимерам, в частности, к полиэтиленовой и лавсановой пленкам, для которых практически нет приемлемых адгезивов. При испытаниях склеек разных материалов этими марками НМПЭ разрушение носит когезионный характер, то есть по адгезиву.

Поскольку НМПЭ-2 обладает гораздо большей структурной прочностью во всем интервале температур эксплуатации, чем жидкий НМПЭ-1, то именно эта марка НМПЭ была использована для покрытий и изготовления мастик. Адгезия НМПЭ-3 даже к пористым материалам чрезвычайно низка, ввиду меньшего числа концевых адгезионно-активных групп и большей кристаллизационной усадке при охлаждении расплава.

По-видимому, высокая адгезионная прочность НМПЭ-2 обусловлена большим содержанием концевых групп коротких и разветвленных молекул, не входящих в кристаллиты, которые обеспечивают хорошую смачиваемость расплава, то есть молекулярный контакт с твердой поверхностью. Оптимальное соотношение этих молекул с длинными, входящими в кристаллиты, приводит к сочетанию в НМПЭ-2 высокой адгезии и когезии.

Исследована адгезионная прочность на сдвиг и отрыв клеек «металл-металл», «металл-ткань», «металл-полимерная пленка», чистым НМПЭ - 2 и с 10 %-ной добавкой НМПЭ-1. Температура стальной подложки была разная: - 5, +20 и +60 °С. Расплав (100 °С) наносили на неё кистью или наливом. Установлено, что характер разрушения клеевых соединений во всех случаях когезионный, кроме случая с отрицательной температурой стали. Напряжение разрушения зависит от метода нанесения клеевого слоя (выше - кистью) и от температуры подложки (оптимальная 20 °С и выше).

Результаты испытаний разных вариантов клеек представлены в табл. 3. Весьма характерно, что при приклеивании пленок из ПЭ и лавсана (образцы 2,3,6) их адгезионного отрыва не происходит - или рвется сама пленка (образец 2), или разрыв когезионный по НМПЭ, или смешанный отрыв от металла. Этот результат представляет практический интерес для устройства оклеечной гидроизоляции строительных конструкций и трубопроводов с применением этих пленочных материалов.

Установлена практически абсолютная водостойкость и водонепроницаемость НМПЭ - 2, стойкость к слабым (10 %-ным) растворам кислот и щелочей. Показано, что высокое электрическое сопротивление НМПЭ-2 ($1,4 \cdot 10^{14}$ Ом·см) сохраняется при выдержке покрытий в 25 %-ном растворе NaCl при 60 °С в течение 30 суток. Эти свойства НМПЭ - 2 в сочетании с низкой температурой хрупкости (- 49 °С) и хорошим смачиванием его расплавом любых сухих поверхностей (угол смачивания стали равен 30°) обеспечивают покрытиям на его основе высокую защитную способность и позволяют отнести их к покрытиям усиленного типа.

Глава 4 посвящена рецептурной модификации НМПЭ. Установлена хорошая технологическая совместимость НМПЭ в расплаве с низкомолекулярными и олигомерными органическими продуктами, с твердыми порошкообразными наполнителями, растворителями. Это обуславливает широкие возможности для

Таблица 3. Результаты адгезионных испытаний НМПЭ (нанесение адгезива кистью из расплава)

| № п/п | Составы | Температура подложки | Склеиваемые материалы | Сдвиг кг/см ² | Характер разрыва |
|-------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|
| 1 | НМПЭ -2 | -5 °С 20 °С 60 °С | металл-ткань | 0,10 0,65 0,85 | адгез. от металла когезионный когезионный |
| 2 | НМПЭ -2 | -5 °С 20 °С 60 °С | металл -ПЭ пленка (тонкая) | 0,10 0,57 0,70 | адгез. от металла разрыв пленки смеш. когезионный |
| 3 | НМПЭ-2 | -5 °С 20 °С 60 °С | металл— лавсановая пленка | 0,31 0,54 0,46 | адгез. от металла адгез. от металла смешанный |
| 4 | НМПЭ-2 | -5 °С 20 °С 60 °С | металл — металл | 0,20 0,71 1,50 | адгез. от металла смешанный смешанный |
| 5 | НМПЭ-2 НМПЭ-1 100:10 мас.ч. | -5 °С 20 °С 60 °С | металл-ткань | 0,16 0,50 0,12 | адгез. от металла когезионный когезионный |
| 6 | НМПЭ-2 НМПЭ-1 100:10 мас.ч. | -5 °С 20 °С 60 °С | металл-ПЭ пленка (тонкая) | 0,19 0,17 0,18 | адгез. от металла когезионный когезионный |
| 7 | НМПЭ-2 НМПЭ-1 100:10 мас.ч. | -5 °С 20 °С 60 °С | металл - металл | 0,17 0,61 0,13 | адгез. от металла смешанный когезионный |

выбора модифицирующих добавок, исходя из конкретных условий нанесения и эксплуатации защитных покрытий, клеящих и герметизирующих мастик.

Рецептурная модификация преследует следующие цели: улучшение технологических свойств (снижение вязкости расплава, температуры плавления и нанесения), уменьшение усадки при охлаждении, повышение защитных (антикоррозионных) свойств, механической прочности, твердости, теплостойкости. Исходя из этого и были использованы: сэйвилен и олигоизобутилен, как эластичные усиливающие добавки; сланцевое масло, госсиполовая смола и маслорастворимый ингибитор коррозии «Нефтехим», как разбавители и ингибиторы коррозии; порошкообразные наполнители для повышения теплостойкости, прочности, снижения усадки при охлаждении расплава НМПЭ.

Установлено, что даже при отсутствии взаимной растворимости с сэйвиленом можно получить микрогетерогенную смесь с большой теплостойкостью и когезионной прочностью и с меньшей (в 2 раза) усадкой при охлаждении расплава. Совмещение сэйвилена с НМПЭ через раствор в уайт-спирите или керосине не снижает технических свойств покрытий, и более технологично, т.к. составы можно наносить (намазывать) при нормальной температуре.

Выявлена хорошая растворимость олигоизобутилена в НМПЭ - 2, обусловленная близостью их химического строения и небольшой молекулярной массой.

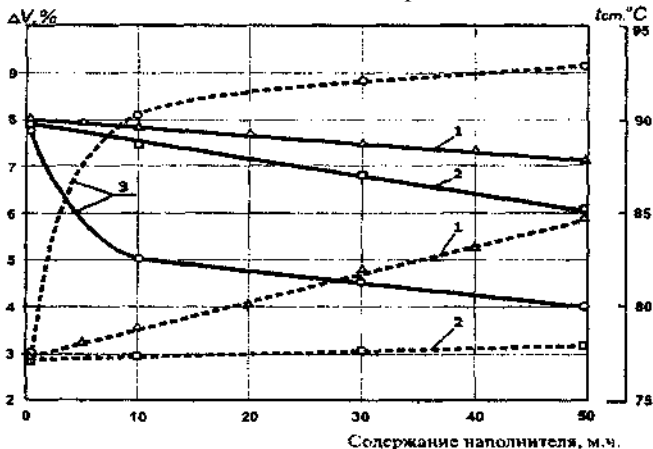


Рис.3. Зависимость объемной усадки $\Delta V, \%$ и температуры стекания $t_{ст}, ^\circ C$ НМПЭ-2 от содержания наполнителей

1- Δ - бехгаузная пыль; 2- \square - тальк; 3- \circ - цеолитсодержащая порода.
пунктирные линии - $t_{ст}, ^\circ C$; сплошные линии - $\Delta V, \%$

При этом снижается усадка при охлаждении расплава НМПЭ, что связано, по-видимому, с подавлением его кристаллизации.

Показана эффективность модификации НМПЭ - 2 маслорастворимым ингибитором коррозии «Нефтехим», в 2 раза увеличивающим защитные свойства покрытий.

НМПЭ-2 является хорошим свя-

зующим в наполненных композициях, что обусловлено его хорошей смачивающей способностью и высокой адгезией ко всем наполнителям. Мастики, замазки

на его основе в интервале 20-60 °С очень пластичны и ведут себя как неньютоновские жидкости.

Эксперименты показали, что среди порошкообразных наполнителей наибольшим усиливающим действием обладает ЦСП, огромные месторождения которой открыты в Татарстане. Как видно из рис. 3 уже при 10 мас.ч. ЦСП происходит резкое повышение теплостойкости и снижение усадки, более значительное, чем при наполнении бехгаузной пылью или тальком.

Для защитных покрытий строительных конструкций, пожалуй, основным требованием, среди прочих, является долговечность, определяемая устойчивостью к атмосферному старению и к другим эксплуатационным факторам.

Нами исследована стойкость к атмосферному воздействию в натурных условиях и в климатической камере шести составов смазочных покрытий по металлу, начиная с чистого НМПЭ-2. Все эти составы выдержали 1000 часов экспозиции в камере ускоренных климатических испытаний и 6 лет под открытым небом без каких-либо признаков изменения внешнего вида, отслоения и появления подпленочной коррозии. По атмосферостойкости НМПЭ-2 превосходит пленочный высокомолекулярный полиэтилен.

Следует отметить, что параллельно испытанные битумные покрытия по металлу растрескались и отслоились в течение года.

Установлена высокая стойкость покрытий из НМПЭ-2 к вибромеханическим воздействиям (в среде щебня) и к гидроабразивному износу в потоке водной пульпы (скорость 970 м/мин, содержание кварцевого песка 200 г на литр).

Таким образом, на основе НМПЭ-2 можно составлять многочисленные варианты рецептов для покрытий-смазок и наполненных мастик (замазок) для герметизации жестких стыков и приклеивания пленочных материалов. Во всех случаях сохраняется высокая адгезия материалов ко всем сухим поверхностям, высо-

кая водо- и химическая стойкость, атмосферостойкость, устойчивость к механическим воздействиям и гидроабразивному износу.

Глава 5. На базе полученных результатов исследований были разработаны технологии применения этих материалов для целей гидроизо-

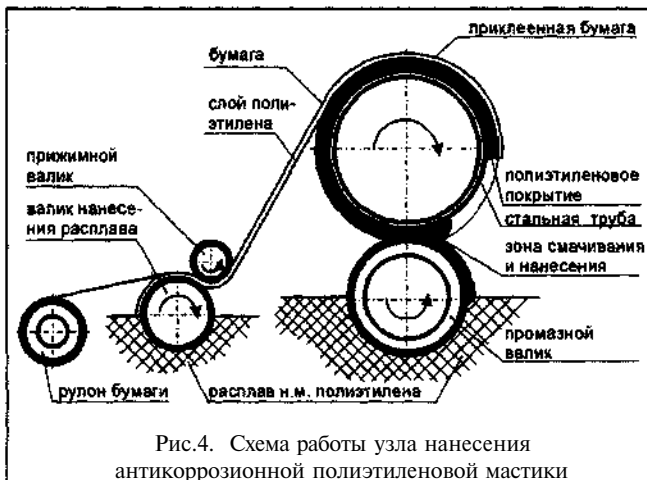


Рис.4. Схема работы узла нанесения антикоррозионной полиэтиленовой мастики

ляции, антикоррозионной защиты и герметизации. Это, во-первых, технология наружной и внутренней антикоррозионной изоляции тонкостенных стальных труб. Она была привязана к существующей линии битумной изоляции, но модернизирована под НМПЭ-2. Для этого был разработан, изготовлен и запущен узел нанесения мастики, обеспечивающий обмазывание с «втиранием» её в поверхность нагретой вращающейся трубы с последующей обмоткой крафт-бумагой, предохраняющей покрытие от механических повреждений и, главное, от «слипания» труб при складировании и транспортировке. Схема этого узла представлена на рис. 4. Для нанесения внутреннего защитного покрытия была сконструирована центробежная форсунка, защищенная авторским свидетельством. Технология наружной и внутренней изоляции стальных труб была внедрена в системе мелиорации Минводхоза Татарстана в 1986-1987 г.г. с годовым экономическим эффектом 457 854 рублей и рекомендована к внедрению Минводхозом РСФСР в 1987 г. Технология химически стойкой гидроизоляции была реализована для стальных коллекторов (район «Горки» в г.Казани) и для конструкций очистных сооружений на Вятско-Полянском машиностроительном заводе в 1988-1989 г.г. с годовым эффектом 73 900 рублей. Система наружной оклеечной гидроизоляции была разработана и внедрена на сборных железобетонных резервуарах питьевой воды емкостью 20 000 м³ в г. Казани. Она состоит из слоя смазочного покрытия, наносимого безвоздушным распылением и одного слоя тонкой полиэтиленовой пленки, наклеиваемой на это покрытие.

Разработан и защищен авторским свидетельством СССР способ гидроизоляции железобетонных конструкций путем их пропитки на глубину 8-10 мм расплавом НМПЭ. Процесс пропитки стимулируется за счет многократного расширения и сужения устья заполненных пор при переменном охлаждении и нагревании поверхности конструкции.

Одна из проблем при монтаже стальных и сборных железобетонных конструкций является защита сварных швов, а также закладных деталей от коррозии. Для этой цели разработан состав мастики на основе НМПЭ-2 с наполнителем - алюминиевой пудрой, разбавителем - сланцевым маслом. Из мастики изготавливались специальные «карандаши» путем заливки состава в спиральные трубки из крафт-бумаги диаметром 20-25 мм, которыми промазывались горячие сварные швы сразу после очистки их от шлака. «Карандаш» оплавлялся и покрывал тонким защитным слоем мастики шов и околошовную зону.

Одной из проблем старых городов является ремонт кровель из тонколистовой стали, в частности, от локальных повреждений, возникающих при очистке от льда, снега и вследствие коррозии. Разработан способ ремонта и простой механизм для его осуществления, защищенный авторским свидетельством. Для заделки повреждений была разработана и также защищена авторским свидетельством специальная мастика на основе НМПЭ-2, содержащая в качестве уси-

ливающих наполнителей КНОП и измельченный отход синтетического каучука. Первый, КНОП - отход шлифовки изделий на Казанском валяльно-войлочном комбинате состоит из 80 % коротких шерстяных волокон (1-10 мм) и 20 % абразивной пыли. На эту ремонтную мастику были разработаны технические условия ТУ 6-34-0203335-72-89 «Мастика полиэтиленовая для хозяйственных нужд МП 86-96». Освоено промышленное производство этой мастики.

Общие выводы

1. С целью разработки составов антикоррозионных покрытий-смазок и невысыхающих мастик на основе низкомолекулярного полиэтилена изучены его молекулярное строение и структура, основные технические свойства; осуществлена рецептурная модификация добавками полимеров, разбавителей и неорганических наполнителей.
2. Установлено (методами гель-проникающей хроматографии, инфракрасной спектроскопии, рентгенографии и импульсного ядерного магнитного резонанса), что низкомолекулярный полиэтилен - вещество с высокой степенью неоднородности по химическому строению и по структуре на топологическом и надмолекулярном уровнях. Его молекулы, кроме скелетных CH_2 -групп, содержат ненасыщенные связи (карбонильные, виниловые и др.) и концевые CH_3 -группы; он отличается бимодальным молекулярно-массовым распределением в интервале от 50 до 5250. С ростом молекулярной массы (от НМПЭ-1 к НМПЭ-3) увеличивается степень кристалличности (от 3 до 16%) и доля ненасыщенных связей, снижается разветвленность молекул.
3. Исследованы реологические свойства НМПЭ-2 и его смеси с НМПЭ-1 и в интервале температур от 20 до 100 °С. Ниже температуры плавления кристаллитов выявлено неньютоновское поведение при течении, присущее структурированным системам, установлена концентрационная зависимость эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ и энергии активации вязкого течения $E_{\text{в.т.}}$ в смеси НМПЭ-2 с НМПЭ-1.
4. Обнаружена уникальная адгезионная способность НМПЭ марки 1 и 2 ко всем видам твердых и эластичных материалов различной химической природы: металлу, стеклу, бетону, керамике и, что специфично, к неполярным полимерам, в частности к полиэтиленовой и лавсановой пленкам, для которых практически нет приемлемых адгезивов. Исследована адгезия (при отрыве и сдвиге) НМПЭ - 2 и композиций на его основе к различным твердым подложкам, в зависимости от температуры последних и способа нанесения расплава. Установлено, что разрушение склеек во всех случаях носит когезионный характер, кроме отрица-

тельной температуры подложки.

5. Предложена гипотеза, объясняющая высокую адгезию НМПЭ-2 к различным материалам большим содержанием концевых групп коротких и разветвленных молекул, не входящих в кристаллиты и обеспечивающих хорошее смачивание расплавом твердых подложек независимо от их химической природы. Их оптимальное соотношение с длинными кристаллизующимися молекулами приводит к сочетанию в НМПЭ-2, в отличие от других марок, высоких значений адгезии и когезии. Низкая адгезия НМПЭ-3 к материалам, даже пористым, объясняется меньшим числом концевых адгезионно-активных групп и высокой кристаллизационной усадкой.

6. Установлена практически абсолютная водостойкость и водонепроницаемость НМПЭ-2, высокая стойкость к слабым (10 %-ным) водным растворам кислот и щелочей. Показано, что высокое электрическое сопротивление НМПЭ - 2 ($1,4 \cdot 10^{14}$ Ом*см) сохраняется при выдержке покрытий в 25 %-ном растворе NaCl при 60 °C в течение 30 суток. Эти свойства НМПЭ-2 в сочетании с низкой температурой хрупкости (-49 °C) и хорошей смачивающей способностью обеспечивают покрытиям из него высокую защитную способность.

7. Осуществлена рецептурная модификация НМПЭ-2 добавками эластичного полимера (сэвилена) и олигоизобутилена, сланцевым маслом и госсиполовой смолой, порошкообразными наполнителями и растворителями. Установлено, что даже при взаимной нерастворимости НМПЭ-2 с сэвиленом, можно получить покрытия с большей теплостойкостью и когезионной прочностью, чем из чистого НМПЭ-2, а также с меньшей усадкой в 2 раза. Совмещение сэвилена с НМПЭ через раствор в уайт-спирите и керосине позволяет получать более однородные и технологичные составы с высокими защитными свойствами в покрытиях.

8. Установлены хорошие связующие свойства НМПЭ-2 в композициях, что обусловлено его высокой смачивающей способностью при 90-100 °C и адгезией к наполнителям любого типа. В интервале температур 20-60 °C наполненные композиции пластичны и ведут себя как неньютоновские жидкости. Наиболее эффективным усиливающим наполнителем НМПЭ-2 является порошкообразная цеолитсодержащая порода, добавка которой уже при 10 % мас. резко увеличивает теплостойкость, адгезионную и когезионную прочность, существенно снижая объемную усадку при охлаждении.

9. Исследована стойкость к атмосферному воздействию в натуральных условиях и

в климатической камере шести составов смазочных покрытий по металлу. Все они выдержали 1 000 часов экспозиции в камере ускоренных климатических испытаний и 6 лет под открытым небом без каких-либо признаков изменения внешнего вида, отслоений и появления подпленочной коррозии. По атмосферостойкости НМПЭ-2 превосходит высокомолекулярный полиэтилен (пленочный). Установлена высокая стойкость покрытий из НМПЭ-2 к тидрабразивному износу.

10. Разработана серия составов на основе НМПЭ-2 для покрытий-смазок и мастик, а также технология их применения для гидроизоляции, антикоррозионной защиты и ремонта строительных конструкций и оборудования. Большинство из них защищены авторскими свидетельствами на изобретения, прошли опытно-промышленные испытания в период с 1986 года по 2002 год со значительным экономическим эффектом.

Для широкого практического применения материалов на основе НМПЭ разработан пакет нормативных документов (ТУ и технологические рекомендации). Разработанные материалы и технологии гидроизоляции и защиты от коррозии вошли в постоянную практику производства работ НПО «Композиция» (г. Казань).

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Хозин В.Г., Рахимов Р.З., Будник Ю.М., Искандеров Р.А., Мурафа А.В. Способ гидроизоляции железобетонных конструкций.// Информационный листок, ТатЦНТИ, № 300, 1986.
2. Хозин В.Г., Будник Ю.М., Мурафа А.В., Искандеров Р.А. Использование композиций на базе побочных продуктов производства полиэтилена в качестве антикоррозионных и гидроизоляционных материалов.// Сборник тезисов докл. НТК «Использование вторичных ресурсов и местных строительных материалов на предприятиях стройиндустрии», Челябинск, Уральский ДНТИ, 1987. С. 63-64.
3. Искандеров Р.А., Мурафа А.В., Кудояров Н.Г., Камалетдинов В.С. Долговечность антикоррозионного покрытия на основе низкомолекулярного полиэтилена.// Межвузовский сборник «Работоспособность строительных материалов при воздействии различных эксплуатационных факторов», Казань, КХТИ, 1988. С. 69-71.
4. Хозин В.Г., Искандеров Р.А., Кудояров Н.Г., Сиитова Л.В. Гидроизоляционное покрытие на основе низкомолекулярного полиэтилена.// Межвузовский сборник. Полимерные строительные материалы. Казань, КИСИ, 1989. С. 5-9.
5. Мурафа А.В., Бобырева Н.И., Искандеров Р.А., Феофилактова И.В., Хозин В.Г. Невысыхающая мастика для антикоррозионной защиты строительных

- конструкций.// Межвузовский сборник «Строительные материалы и изделия на основе полимеров и неорганических веществ», Казань, 1992. С. 48-52.
6. Искандеров Р.А., Кузнецов А.Г. Защита стальных резервуаров очистных сооружений.// Тезисы докладов Первого Международного симпозиума «Будущее за композитами», г. Набережные Челны, КамПИ, 1997. С. 105-107.
 7. Искандеров Р.А., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Невысыхающие мастики для защиты и гидроизоляции строительных конструкций.// Сборник трудов Международной НТК «Композиционные строительные материалы. Теория и практика», Пенза, 2002. С. 145-147.
 8. Искандеров Р.А., Хозин В.Г., Камалова З.А., Кузнецов А.Т., Набиуллин Р.Г. Мастика гидроизоляционная, химически стойкая, безвредная МП 86-96.// Информационная листовка № 71-005-02, ЦНТИ, Росинформресурс, Казань. 2002.
 9. Хозин В.Г., Мурафа А.В., Искандеров Р.А. Защитные полутвердые покрытия-смазки на основе низкомолекулярного полиэтилена. / Материалы международной конференции// М.: Центр экономики и маркетинга, 2002. С. 116-121.
 10. Искандеров Р.А., Алтыкис М.Г. Зарипов А.А. Способ нанесения гидроизоляционного покрытия. А.С. № 1216172, приор. 30.03.86г. (БИ № 9, 1986).
 11. Искандеров Р.А., Хозин В.Г., Набиуллин Р.Г., Мурафа А.В., Бобырева Н.И., Шептицкий С.П., Романов Н.В., Кекишев В.А., Альтергот В.Э., Черевин В.Ф. Гидроизоляционная мастика. А.с. № 1815272, приор. 17.12.90 г. (БИ № 18, 1993).
 12. Хозин В.Г., Искандеров Р.А., Николаев В.Г., Рахимов Р.З., Набиуллин Р.Г., Мурафа А.В., Валиев А.К., Кудояров Н.Г., Хевсуриани И.М. Способ ремонта металлической кровли и устройство для его осуществления. А.с. № 1458529, приор. 15.12.86 г. (БИ № 6, 1989).
 13. Мурафа А.В., Хозин В.Г., Бобырева Н.И., Искандеров Р.А., Феофилактова И.В., Альтергот В.Э., Кекишев В.А., Черевин В.Ф., Романов Н.В. Пластичин. А.с. № 1792948, приор. 08.08.90 г. (БИ № 5, 1993).
 14. Искандеров Р.А., Рахимов Р.З., Хозин В.Г., Валиев А.К., Кузнецов А.Т., Шептицкий С.П. Центробежная форсунка. А.с. № 1449168, приор. 02.12.86 г. (БИ № 1, 1989).

Соискатель



Р.А. Искандеров